

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-54234

⑬ Int. Cl.³

C 08 L 1/00
B 01 J 39/22
41/16

識別記号

L A F C
Z

庁内整理番号

6770-4 J
8017-4 G
8017-4 G ※

⑭ 公開 平成3年(1991)3月8日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 イオン交換機能を持ったセルロース系組成物

⑯ 特 願 平2-161744

⑰ 出 願 平1(1989)6月23日

⑱ 特 願 平1-161182の分割

⑲ 発 明 者 梶 垣 誠 吾 兵庫県加古郡播磨町古宮455番地1

⑲ 発 明 者 岡 本 彬 島根県益田市須子町17番17号

⑳ 出 願 人 ダイワボウ・クリエイト株式会社 大阪府大阪市西区土佐堀1丁目3番7号

㉑ 出 願 人 ダイワボウレーヨン株式会社 大阪府大阪市中央区南久宝寺町4丁目6番10号

㉒ 出 願 人 荒川化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号

㉓ 代 理 人 弁理士 三枝 英二 外2名

最終頁に続く

明 細 書

発明の名称 イオン交換機能を持ったセルロース系組成物

特許請求の範囲

① 重合度100以上の再生セルロース60～99重量%とアニオン性高分子化合物(但し酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体を除く)40～1重量%との混合物であり、該混合物の両成分が分子状に混ざり合い固体化されてなるイオン交換機能を持ったセルロース系組成物。

② 重合度100以上の再生セルロース60～99重量%とカチオン性高分子化合物40～1重量%との混合物であり、該混合物の両成分が分子状に混ざり合い固体化されてなるイオン交換機能を持ったセルロース系組成物。

③ 重合度100以上の再生セルロース60～99重量%と両性イオン高分子化合物40～1重量%との混合物であり、該混合物の両成分が

分子状に混ざり合い固体化されてなるイオン交換機能を持ったセルロース系組成物。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はセルロース系組成物、例えばビスコースレーヨン、スポンジ、フィルム及び粉体等にアニオン性、カチオン性又は両イオン性の高分子化合物を担持させることによってイオン交換機能を持たせたものであって、その用途は水中の金属イオンの捕集に最適であり、さらに抗菌性、高分子凝集性等の働きも持つものである。

従来の技術

ビスコース中にイソブチレンとマレイン酸重合体を混合し染色性、寸法安定性に優れたビスコースレーヨンを得ることは知られている(特開昭48-98120)。またセルロースの銅アンモニア溶液にポリアクリル酸や硫酸アミロース等のアニオン性高分子化合物を溶解してフィルムや繊維の

中に固定することも知られている。これらはいずれもフィルムや繊維としての改質を目的とするものである。

一方イオン交換樹脂やキレート樹脂の作用として鉄、銅、ニッケル等の金属が捕集されることもよく知られている。

発明が解決すべき問題点

一般にイオン交換樹脂やキレート樹脂は合成高分子であるため耐薬品性がよいが使用後の廃棄処理が困難であるという欠点がある。また表面積を大きくするため粉末化するとイオン交換機能は高まるが濾過材として使用されると濾過効率が低下する欠点もある。

本発明はこのようなイオン交換樹脂やキレート樹脂と同等の能力を持ち、しかも後処理が容易なセルロース系組成物のイオン交換材である。

問題点を解決するための手段

一般にセルロースは誘導体の型で溶解するがそ

の溶媒にはある種のアニオン性高分子化合物やカチオン性高分子化合物も溶解しうる。

本発明のセルロース系組成物はこのような溶媒にセルロースとアニオン性高分子化合物、カチオン性高分子化合物又は両性イオン高分子化合物を溶解混合した後固体化したものである。従って混合された成分は分子単位で混ざりあっているので容易に溶出することがなくイオン交換機能を長期間発揮することができる。セルロースは一般にカチオン性高分子と反応して結合するがアニオン性高分子とは反応しない。本発明においてはこれをセルロースと同じ溶媒に混合することによって解決した。

すなわち本発明は次の(1)～(3)の発明を包含する。

(1) 重合度100以上の再生セルロース60～99重量%とアニオン性高分子化合物40～1重量%との混合体であり、該混合体の両成分が分子

状に混ざり合い固体化されてなるイオン交換機能をもったセルロース系組成物。

(2) 重合度100以上の再生セルロース60～99重量%とカチオン性高分子化合物40～1重量%との混合体であり、該混合体の両成分が分子状に混ざり合い固体化されてなるイオン交換機能をもったセルロース系組成物。

(3) 重合度100以上の再生セルロース60～99重量%と両性イオン高分子化合物40～1重量%との混合体であり、該混合体の両成分が分子状に混ざり合い固体化されてなるイオン交換機能をもったセルロース系組成物。

本発明に用いる再生セルロース繊維はビスコースレーヨンの製造に使われている木材パルプ、綿リントー等が好適に用いられる。これらはビスコース或は銅アンモニア溶液にして再生されるが必要な機械的強度を持たせるためには重合度100以上のものを使用する。これらの溶液は同時に多

くのアニオン性高分子化合物やカチオン性高分子化合物をも溶解できるので都合がよい。その他、鉄-酒石酸-苛性ソーダ混合液等の含金属アルカリ溶液やジメチルジスルホキシド-ホルマリン等の有機溶媒もセルロース及びアニオン性又はカチオン性高分子体を溶解可能であり本発明に使用することができる。中でもビスコース溶液は強酸性浴でセルロースを再生させるため、どのタイプのイオン性高分子でも再生したセルロースマトリックス中に固定することができるので最も好ましい。銅アンモニア溶液からセルロースを再生させる場合アニオン性高分子のうち水溶性のものはセルロースマトリックス中から再溶出するため不溶化処理をおこなわねばならない。

本発明に用いるアニオン性高分子化合物はカルボキシ基を有するポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、アクリル酸共重合体、メタアクリル酸共重合体及びカルボキシメチルセルロース等のセ

ルロースのカルボキシル誘導体が使用できる。

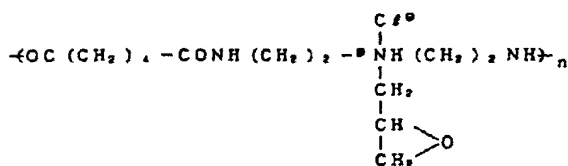
又スルホン酸基を有するポリスチレンスルホン酸共重合体、及び硫酸セルロース等のセルロースのスルホン酸誘導体、合成タンニン、その他スルホン酸基を有する高分子誘導体及びそれらの塩も使用できる。

次にカチオン性高分子化合物としては、3級及び4級アミン又はアンモニア塩の高分子誘導体、ポリアリルアミン及びその誘導体、ポリビニルピリジン及びその誘導体が使用できる。

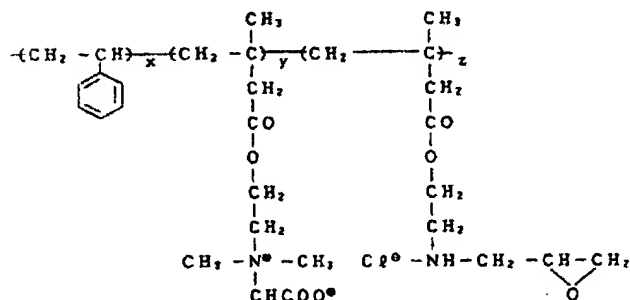
またアニオン基とカチオン基の両方の官能基を持つ両性イオン高分子及びそれらの塩、リン酸化合物及び硫酸化合物等が使用できる。

これらイオン性高分子化合物の分子量は10000以上がよく、セルロースとの混合量は成型物の機械的強度や風合いの面で40重量%以下好ましくは20重量%以下1重量%以上である。1重量%より少ないと目的とする機能が発揮できない。

(2) アラフィックス100 (商品名、荒川化学工業株式会社製)



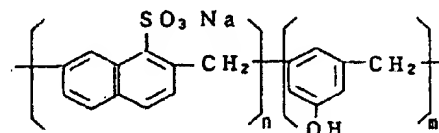
(3) ポリマロン (商品名、荒川化学工業株式会社製)



イオン性高分子化合物の例としては一般に市販されている次のようなものを使用できる。

A. アニオン性高分子化合物

(1) ナフタレンスルホン酸高分子誘導体 レジストールE-3 (商品名、一方社油脂株式会社製)

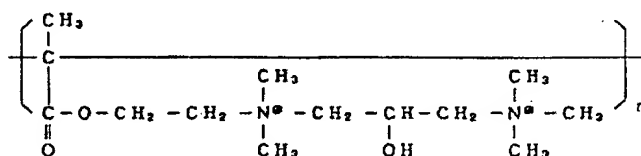


(2) 合成タンニン ナイロックス1500 (商品名、一方社油脂株式会社製)

ジヒドロフェニルスルホンスルホン酸塩縮合物

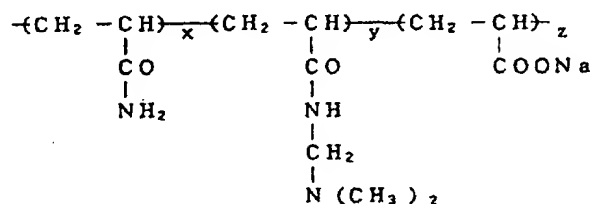
B. カチオン性高分子化合物

(1) 4級アンモニウムポリマー



C. 両性イオン高分子化合物

(1) ポリストロン696 (商品名、荒川化学工業株式会社製)



本発明のセルロース系組成物は特にセルロースのビスコース溶液にイオン性高分子化合物を混合して製造する方法が有利である。ビスコースの混合溶液は強酸性浴中で数秒間で凝固するため、イオン性高分子化合物が溶出することなくセルロース中に固定されているからである。強酸性浴に使用する酸は塩酸、硫酸、硝酸及び磷酸等があるが中でも硫酸浴が好ましい。これはビスコースレー

ヨンの製造方法と同様であり、セルロース系組成物の形状を繊維、フィルム、スポンジ及び粉体等に成型することができる。

実施例

実施例 1

A-(1) のアニオン性高分子化合物 1 重量部をセルロース 7 重量%のビスコース溶液 50 重量部に溶解した。このビスコース溶液を硫酸 130 g/l、硫酸ナトリウム 250 g/l の強酸性浴中に白金ノズルから押出、次いで脱硫、精練漂白してナフタレンスルホン酸高分子誘導体を固定したビスコースレーヨンを得た。

このビスコースレーヨンを 0.1 mm に切断したもの 0.5 g を食品加工場廃水 (SS 352 ppm) の混濁液 1 l に加え充分に攪拌した後メスシリンダーに入れ静置したところ、濁りの高さは 2 時間後に約半分に、6 時間後には約 10 分の 1 に減少した。その経過を濁りの高さ (mm) で次表に

示す。

時 間	0	2	6	10
無 添 加	500	485	450	412
ビスコースレーヨン 0.5 g 添加	500	260	55	42

実施例 2

上記 A-(2) のアニオン性高分子化合物 3 重量部をセルロース 7 重量%のビスコース溶液 50 重量部に溶解した。このビスコース溶液を硫酸 130 g/l、硫酸亜鉛 10 g/l、硫酸ナトリウム 250 g/l の強酸性浴中に白金ノズルから押出し、次いで脱硫、精練漂白、切断してアニオン性高分子化合物を固定した繊維長 50 mm のビスコースレーヨンを得た。

このビスコースレーヨン 80 重量%と芯ポリプロピレン、鞘ポリエチレンの複合繊維 20 重量%

を均一に混綿したものを熱融着により成形し、外径 70 mm、内径 30 mm、長さ 250 m、密度 0.3 g/cm³ の円筒上カートリッジフィルターを作成した。これを伊過筒ハウジングにセットし、鉄イオンを 1% を含む水 100 l を伊過し、伊過水中に残留する金属イオンを原子吸光分析装置で測定したが、検知されなかった。

実施例 3

B-(1) のカチオン性高分子化合物 1 重量部をセルロース溶液 50 重量部に溶解した。このビスコース溶液を硫酸 130 g/l、硫酸亜鉛 10 g/l、硫酸ナトリウム 250 g/l の強酸性浴中に白金ノズルから押出し、次いで脱硫、精練漂白してカチオン性高分子化合物を固定したビスコースレーヨンを得、次いでこれを 10 mm に切断した。

このビスコースレーヨンをを用いてシェークフラスコ法で抗菌性のテストをした。試験菌株は

Klebsiella pneumoniae ATCC4352 (当初菌数 14700) 及びブドウ状球菌 *Staphylococcus aureus* FDA209P (当初菌数 27600) を使った。いずれも減少率 99.9% 以上であった。

実施例 4

実施例 2 に使用したビスコースレーヨンを 0.5 mm に切断したものを各々 45 重量%ずつとビニロン 10 重量%とを水に分散し、これを抄紙して伊紙を得た。この伊紙を使ってドーセル型カートリッジフィルター (紙重量 200 g) を形成しイオン交換セルに装著し、0.5% 食塩水 2.5 l を伊過した。

伊液中食塩量を原子吸光法でナトリウムイオン及び塩素イオンを測定したが共に検出されなかった。

発明の効果

本発明のセルロース系組成物はイオン交換機能により各種金属イオンの捕集材、浮遊粒子の凝集

材、海水の淡水化材、及び抗菌材等に使用できる。
 さらに吸着する金属イオンを銅、鉄、ニッケル、
 コバルト等から選ぶことによって優れた消臭機能
 をもつ素材を得ることもできる。

(以 上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二



第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁵

B 01 J 43/00
 C 08 J 5/20
 C 08 L 1/00
 // D 01 F 2/06
 (C 08 L 1/00
 33:02
 33:24)
 1:00

識別記号

B
 CFJ
 LAM
 LAN
 A
 Z

庁内整理番号

8017-4G
 8517-4F
 6770-4J
 6770-4J
 7199-4L
 6917-4J
 6917-4J

手続補正書 (自発)

補正の内容

平成2年6月19日
特許庁長官 吉田文毅殿

- 1 「特許請求の範囲」を別紙の通り訂正する。
(以上)

- 1 事件の表示 02-161744
平成2年6月19日提出の特許願(1)
(特願平1-161182号分割出願)
- 2 発明の名称
イオン交換機能を持ったセルロース系
組成物
- 3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
ダイワボウ・クリエイト株式会社
(ほか2名)
- 4 代理人
大阪市中央区平野町2-1-2 沢の鶴ビル
☎06(203)0941
(6521) 弁理士 三枝英二
- 5 補正命令の日付
自 発
- 6 補正の対象
明細書中「特許請求の範囲」の項
- 7 補正の内容
別紙添附の通り



方式 (案)

特許請求の範囲

- ① 重合度100以上の再生セルロース60～
99重量%とアニオン性高分子化合物(但し酢
酸ビニルマレイン酸共重合体を除く) 40
～1重量%との混合体であり、該混合体の両成
分が分子状に混ざり合い固体化されてなるイオ
ン交換機能を持ったセルロース系組成物。
- ② 重合度100以上の再生セルロース60～
99重量%とカチオン性高分子化合物40～1
重量%との混合体であり、該混合体の両成分が
分子状に混ざり合い固体化されてなるイオン交
換機能を持ったセルロース系組成物。
- ③ 重合度100以上の再生セルロース60～
99重量%と両性イオン高分子化合物40～1
重量%との混合体であり、該混合体の両成分が
分子状に混ざり合い固体化されてなるイオン交
換機能を持ったセルロース系組成物。

(54) EXTRUDED POLYOLEFIN RESIN FOAM BOARD AND PRODUCTION THEREOF

- (11) 3-54232 (A) (43) 8.3.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 65-93197 (22) 10.4.1990 (33) JP (31) 89p.88154 (32) 10.4.1989
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) MINORU HISAMATSU(1)
 (51) Int. Cl⁵. C08J9/14, B29C47/00//B29K105/04, B29L23/00, C08L23/00

PURPOSE: To produce an extruded polyolefin resin foam board with large thickness and cross section by extruding a polyolefin resin compd. contg. chlorodifluoromethane, 1-chloro-1,1-difluoroethane and a specified amt. of a foam shrinkage inhibitor thereby causing the board to have a specified cross section and a specified density variation in the direction of the thickness.

CONSTITUTION: In a process wherein a polyolefin resin compsn. contg. chlorodifluoromethane and 1-chloro-1,1-difluoroethane is extruded to produce a foam board, 0.3-5wt.% (based on the compsn.) foam shrinkage inhibitor (e.g. stearic acid mono- or diglyceride) is compounded into the compsn. before the extrusion. The compsn. is then extruded in such a manner that the extruded foam board has a thickness of 35mm or higher, a cross section of 100cm² or higher, and a density variation in the direction of the thickness expressed by a specific formula of 15% or lower.

(54) COMPLEX FLAME RETARDANT AND FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION CONTAINING SAME

- (11) 3-54233 (A) (43) 8.3.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-260232 (22) 6.10.1989 (33) JP (31) 89p.99381 (32) 19.4.1989
 (71) FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE (72) AKIRA MORII(2)
 (51) Int. Cl⁵. C08K9/04, C08K3/20, C08K3/26

PURPOSE: To prepare a complex flame retardant which, when compounded into a thermoplastic resin, gives a compsn. being free from whitening and having flame-retardant properties meeting the requirements of UL specifications by mixing a powdered material contg. basic magnesium carbonate and a double salt of MgCO₃ and CaCO₃ with powdered Mg(OH)₂ each in a specified amt. and surface-treating the resulting mixture.

CONSTITUTION: 10-90wt.% powdered material contg. basic magnesium carbonate (e.g. hydromagnesite) and a double salt of MgCO₃ and CaCO₃ (e.g. huntite) is mixed with 90-10wt.% powdered Mg(OH)₂ and the resulting mixture is surface-treated, e.g., with stearic acid.

(54) CELLULOSE COMPOSITION HAVING ION-EXCHANGING FUNCTION

- (11) 3-54234 (A) (43) 8.3.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 65-161744 (22) 19.6.1990
 (71) DAIWABOU KURIEITO K.K.(2) (72) SEIGO HIGAKI(1)
 (51) Int. Cl⁵. C08L1/00, B01J39/22, B01J41/16, B01J43/00, C08J5/20,
 //D01F2/06(C08L1/00, C08L33/02, C08L33/24)

PURPOSE: To prepare a cellulose compsn. having an ion-exchange function, useful as a metal ion binder, a flocculant for suspended particles, a softener for sea water, an antigungal agent, etc., by mixing specified amts. of a specific regenerated cellulose and a specific anionic polymer in a molecular state and solidifying the mixture.

CONSTITUTION: 60-99wt.% regenerated cellulose (e.g. viscose) having a degree of polymn. of at least 100 and 40-1wt.% anionic polymer other than vinyl acetate-maleic acid copolymer (e.g. a polymeric deriv. of naphthalensulfonic acid) are mixed in a molecular state, and the mixture is solidified.